

PCT/JP03/13777

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

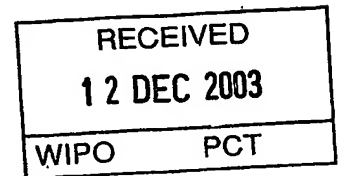
28.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 3 7 4 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 1 3 7 4 0]



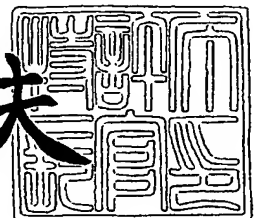
出 願 人 本 田 技 研 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSF63311HT

【提出日】 平成14年10月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 満田 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 新海 洋

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 七海 昌昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015174

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

膜－電極構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒層を備える 1 対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、

該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、

該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して支持する接着性支持層とにより被覆されている膜－電極構造体であって、

該接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなることを特徴とする膜－電極構造体。

【請求項 2】

前記接着剤は、硬化後に 150% 以上の引張破断伸びを備えることを特徴とする請求項 1 記載の膜－電極構造体。

【請求項 3】

前記接着剤は、ポリシロキサン化合物と、少なくとも 2 個のアルケニル基を備える分子とを含むことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の膜－電極構造体。

【請求項 4】

前記触媒層と前記接着性支持層とを被覆する拡散層を備えることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の膜－電極構造体。

【請求項 5】

前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、少なくとも一部分が他方の触媒層の外周縁と相異なる部分に位置していることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の膜－電極構造体。

【請求項 6】

前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、他方の触媒

層の外周縁よりも内周側に位置していることを特徴とする請求項 5 記載の膜一電極構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる膜一電極構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されている。また、一部では前記燃料電池が実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】

前記固体高分子型燃料電池に用いる膜一電極構造体として、従来、図 4 に示すものが知られている（例えば特許文献 1 参照。）。

【0004】

図 4 に示す膜一電極構造体 12 は、高分子電解質膜 2 と、高分子電解質膜 2 を挟持する 1 対の触媒層 3、4 と、両触媒層 3、4 の上に積層された 1 対の拡散層 5、6 とからなる。膜一電極構造体 12 では、触媒層 3、4 と、拡散層 5、6 とが、高分子電解質膜 2 と同一の大きさに形成されており、各層 3、4、5、6 の外周縁が高分子電解質膜 2 の外周縁に一致するように積層されている。

【0005】

膜一電極構造体 12 では、拡散層 5 を介して触媒層 3 に水素、メタノール等の還元性ガスを導入すると、触媒層 3 で生成するプロトンが高分子電解質膜 2 を介して、前記酸素極側の触媒層 4 に移動する。触媒層 4 では、拡散層 6 を介して空気、酸素等の酸化性ガスが導入されており、前記プロトンが酸素及び電子と反応

して水を生成する。従って、両触媒層 3, 4 を導線を介して接続することにより、膜-電極構造体 12 を燃料電池として用いることができる。

【0006】

ところが、図 4 に示すように、触媒層 3, 4 と、拡散層 5, 6 との外周縁が高分子電解質膜 2 の外周縁に一致するように積層されていると、各拡散層 5, 6 に供給されたガスが高分子電解質膜 2 の外周縁から反対側に回り込み、互いに混合するとの問題がある。また、触媒層 3, 4 の外周縁同士的位置が近いために、両触媒層 3, 4 が電氣的に短絡する虞があるという問題もある。

【0007】

前記問題を解決するために、図 5 に示すように、高分子電解質膜 2 を触媒層 3, 4、拡散層 5, 6 よりも大きく形成し、触媒層 3, 4、拡散層 5, 6 の外周縁が高分子電解質膜 2 の外周縁よりも内周側に位置するようにして積層した膜-電極構造体 13 が提案されている（例えば特許文献 2 参照。）。

【0008】

前記構成の膜-電極構造体 13 によれば、各拡散層 5, 6 に供給されたガスを、高分子電解質膜 2 の触媒層 3, 4、拡散層 5, 6 の外周縁から露出する部分により遮蔽して、その混合を防止することができる。また、高分子電解質膜 2 の前記露出する部分により、両触媒層 3, 4 の電氣的短絡を防止することができる。

【0009】

しかし、膜-電極構造体 13 を用いる燃料電池において、出力を向上するために高分子電解質膜 2 の膜厚を薄くすると、高分子電解質膜 2 の機械的強度が低下し、触媒層 3, 4、拡散層 5, 6 の外周縁から露出する部分が破損しやすくなる。そこで、本出願人により、図 1、図 2 に示すように、一方の触媒層 4 の外周側全周に亘って高分子電解質膜に接着して支持する接着性支持層 9 を設け、触媒層 4 と、接着性支持層 9 とにより高分子電解質膜 2 を被覆するようにした膜-電極構造体 1a, 1b が提案されている（特願 2001-260240 号明細書参照）。

【0010】

膜-電極構造体 1a, 1b では、接着性支持層 9 により、触媒層 3, 4 と、拡

散層 5, 6 との外周縁から外方に延在する高分子電解質膜 2 が保護され、破損を防止することが期待される。また、膜一電極構造体 1 a, 1 b では、触媒層 4 と接着性支持層 9 とを被覆する拡散層 6 を形成することにより、前記高分子電解質膜 2 を保護する作用をさらに補強することができると期待される。

【0011】

しかしながら、燃料電池は運転中に高温、高湿の環境に曝されるため、膜一電極構造体 1 a, 1 b の接着性支持層 9 を構成する接着剤の種類によっては、該接着性支持層 9 が高分子電解質膜 2 から剥離してしまい、高分子電解質膜 2 を保護する効果が十分に得られないことがある。

【0012】

【特許文献 1】

米国特許第 5 1 7 6 9 6 6 号明細書

【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 2 2 3 1 3 6 号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる不都合を解消して、燃料電池運転中の高温、高湿環境下においても固体高分子電解質膜から剥離することのない接着性支持層を備える膜一電極構造体を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

かかる目的を達成するために、本発明の膜一電極構造体は、触媒層を備える 1 対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して支持する接着性支持層とにより被覆されている膜一電極構造体であって、該接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなることを特徴とする。

【0015】

本発明の膜－電極構造体によれば、前記接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなるので、燃料電池運転中の高温、高湿の環境下に曝されても、前記固体高分子電解質膜に対して強固に接着することができ、剥離することがない。従って、前記触媒層の外周縁から外方に延在する前記固体高分子電解質膜を保護して、その破損を防止することができる。前記接着性支持層は、前記固体高分子電解質膜の一方の面にのみ設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。

【0016】

一方、前記接着性支持層が前記固体高分子電解質膜に強固に接着していると、前記高温、高湿環境下において該固体高分子電解質膜が膨張・収縮を繰り返したときに、該接着性支持層が前記膨張・収縮に追随できないことがある。このような場合には、該固体高分子電解質膜が前記接着性支持層の端縁部近傍で膨張・収縮を規制されて、応力集中を生じ、破損する虞がある。そこで、本発明の膜－電極構造体では、前記接着剤は、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備えることを特徴とする。

【0017】

かかる接着剤により構成された接着性支持層によれば、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備えるので、前記高温、高湿環境下における前記固体高分子電解質膜の膨張・収縮に追随することができ、その端縁部での該固体高分子電解質膜の応力集中を緩和して破損を防止することができる。

【0018】

前記接着剤としては、ポリシロキサン化合物と、少なくとも2個のアルケニル基を備える分子とを含むものを挙げることができる。前記接着剤は、前記アルケニル基が前記ポリシロキサン化合物と架橋することにより硬化する。

【0019】

前記アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の1価の不飽和脂肪族基を挙げることができる。ポリシロキサン化合物と、前記アルケニル基を備える分子とは、互いに独立の分子であってもよく、同一分子内に前記アルケニル基を備えるポリシロキサン化合物であって分子内架橋反応により硬化するも

のであってもよい。

【0020】

また、本発明の膜－電極構造体は、前記触媒層と前記接着性支持層とを被覆する拡散層を備えることを特徴とする。前記拡散層が、前記触媒層と前記接着性支持層とを被覆することにより、前記触媒層と前記接着性支持層とを補強して、該触媒層の外周縁から外方に延在する前記固体高分子電解質膜をさらに強力に保護することができる。

【0021】

前記構成を備える膜－電極構造体は、前記1対の触媒層の外周縁が、前記固体高分子電解質膜を挟んで相互に一致するように位置していると、燃料電池を形成したときに、該固体高分子電解質膜は表裏両面の同一位置に該触媒層による応力が集中することになる。この結果、前記固体高分子電解質膜は、前記1対の触媒層の外周縁に挟まれる部分で破損する虞が大きくなる。

【0022】

そこで、本発明の膜－電極構造体は、前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、少なくとも一部分が他方の触媒層の外周縁と相異なる部分に位置していることを特徴とする。前記構成によれば、前記固体高分子電解質膜の表裏両面で、前記触媒層の外周縁による応力を分散し、該固体高分子電解質膜の破損を防止することができる。

【0023】

前記応力を分散するために、前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、他方の触媒層の外周縁よりも内周側に位置していることが好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の膜－電極構造体の一構成例を示す説明的断面図であり、図2は本実施形態の膜－電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図であり、図3は接着性支持層の接着強度と該接着性支持層の端縁部近傍における応力集

中との試験に用いる膜－電極構造体の構成を示す説明的断面図である。

【0025】

図1に示すように、本実施形態の膜－電極構造体1aは、固体高分子電解質膜2と、固体高分子電解質膜2を挟持する1対の触媒層3、4と、両触媒層3、4の上に積層された1対の拡散層5、6とからなる。膜－電極構造体1aでは、触媒層3と拡散層5とにより電極7が形成されており、触媒層4と拡散層6とにより電極8が形成されている。

【0026】

前記固体高分子電解質膜2は触媒層3、4よりも大きく形成されており、触媒層3、4は固体高分子電解質膜2の外周縁よりも、内周側に位置するように積層されている。そして、固体高分子電解質膜2の一方の面は、触媒層4と、触媒層4の外周側に全周に亘って設けられ固体高分子電解質膜2に接着されて支持する接着性支持層9により被覆されており、触媒層4と接着性支持層9とは、拡散層6により被覆されている。また、固体高分子電解質膜2の他方の面は、触媒層3の外周側から外方に延在する部分が露出されている。

【0027】

膜－電極構造体1aでは、触媒層3は触媒層4よりも大きく形成されており、触媒層4の外周縁は、固体高分子電解質膜2を挟んで、触媒層3の外周縁よりも内周側に位置している。しかし、図2に示す膜－電極構造体1bのように、触媒層4が触媒層3よりも大きく形成されていて、触媒層3の外周縁が、固体高分子電解質膜2を挟んで、触媒層4の外周縁よりも内周側に位置するようにしてもよい。

【0028】

前記固体高分子電解質膜2は、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））、スルホン化ポリアリーレン化合物等の高分子電解質からなり、例えば50 μ mの乾燥膜厚を備えている。

【0029】

前記触媒層3、4は、触媒粒子とイオン導伝性バインダーとからなる。前記触媒粒子としては、例えば、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子

を、白金：カーボン粒子＝1：1（重量比）となるように担持させたものを用いる。また、イオン導伝性バインダーとしては、前記高分子電解質が用いられる。

【0030】

前記拡散層 5, 6 は、カーボンペーパーと、該カーボンペーパー上に形成された図示しない下地層とからなる。前記下地層は、例えば、カーボンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粒子との 4：6（重量比）の混合物であり、該下地層上に触媒層 3, 4 が形成される。

【0031】

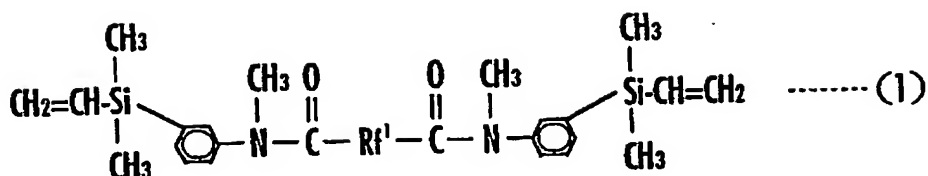
前記接着性支持層 9 は、分子構造中にフッ素原子を有する接着剤により構成されている。前記接着剤は、ポリシロキサン化合物と、少なくとも 2 個のアルケニル基を備える分子とを含み、前記アルケニル基が前記ポリシロキサン化合物と架橋することにより硬化するものが好ましい。また、前記接着剤は、硬化後に 150% 以上の引張破断伸びを備えることが好ましい。

【0032】

このような接着剤として、例えば、次式（1）で示されるポリマー（粘度 4.4 Pa・s、平均分子量 16500、ビニル基量 0.012 モル/100 g）100 部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：CR-100）4 重量部、可塑剤（出光石油化学株式会社製、商品名：PAO-5010）8 部、ヒュームドシリカ（日本シリカ工業株式会社製）12 部、オルガノシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-303）3 部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（1, 3-ジビニル-1, 1-3 テトラメチルジシロキサン）白金触媒を白金が次式（1）で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して 5×10^{-4} 当量となるように添加したものを挙げることができる。

【0033】

【化1】



$$\left(\text{式中、Rf}^1 = -\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}(\text{O})\text{CF}_2}_x - \underset{\text{CF}_3}{\text{CF}_2\text{O}\text{CF}}_y - \quad \overline{x+y=97} \right)$$

【0034】

または、前記接着剤として、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル（3，3，3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサン（粘度1.0 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量1.0重量%）100部、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルハイドロジェンシロシキ（3，3，3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサン（粘度0.01 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量0.5重量%）3.5部、フェロセン0.01部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（1，3-ジビニル-1，1-3テトラメチルジシロキサン）白金触媒を、白金が分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル（3，3，3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサンに対して重量比で5 ppmとなるように添加したものを挙げることができる。

【0035】

図1，2では、触媒層4の端縁と接着性支持層9の端縁とが密着して形成されているが、接着性支持層9は触媒層4の外周側に全周に亘って形成されていればよく、触媒層4の端縁と接着性支持層9の端縁との間に間隙が設けられていてもよい。また、図1，2では、接着性支持層9が設けられている面と反対側の面では、触媒層3の上に同一の大きさの拡散層5が積層されているが、拡散層5は触媒層3より大きく、例えば固体高分子電解質膜2と同一の大きさを備えていてもよい。

【0036】

さらに、図1，2では、固体高分子電解質膜2の一方の面のみが、触媒層4と接着性支持層9とにより被覆されているが、他方の面についても触媒層3の外周

側に全周に亘って接着性支持層 9 を形成し、触媒層 3 と接着性支持層 9 とにより被覆するようにしてもよい。この場合、接着性支持層 9 は、触媒層 3 の外周縁から外方に延在する固体高分子電解質膜 2 の少なくとも一部を被覆していればよく、全体を被覆する必要はない。

【0037】

膜一電極構造体 1a, 1b では、電極 7 を燃料極（アノード）として拡散層 5 を介して触媒層 3 に水素、メタノール等の還元性ガスを導入する一方、電極 8 を酸素極（カソード）として拡散層 6 を介して触媒層 4 に空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極（電極 7）側では、触媒層 3 に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトン及び電子が生成し、前記プロトンは固体高分子電解質膜 2 を介して、前記酸素極（電極 8）側の触媒層 4 に移動する。そして、前記プロトンは、触媒層 4 に含まれる触媒の作用により、触媒層 4 に導入される前記酸化性ガス及び電子と反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線を介して接続することにより、前記燃料極で生成した電子を前記酸素極に送る回路が形成され、電流を取り出すことができ、膜一電極構造体 1a, 1b を燃料電池として用いることができる。

【0038】

次に、本発明の実施例と比較例とを示す。

【0039】

【実施例 1】

本実施例では、まず、次式（1）で示されるポリマー（粘度 $4.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、平均分子量 16500、ビニル基量 $0.012 \text{ モル}/100 \text{ g}$ ）100部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：CR-100）4重量部、可塑剤（出光石油化学株式会社製、商品名：PAO-5010）8部、ヒュームドシリカ（日本シリカ工業株式会社製）12部、オルガノシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-303）3部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（1,3-ジビニル-1,1-3-テトラメチルジシロキサン）白金触媒のキシレン溶液（ $8.3 \times 10^{-5} \text{ モル}/\mu\text{l}$ ）を、白金が式（1）で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して 5×10^{-4}

2 を調製した。

【0045】

次に、カーボンブラック（ファーンズブラック）に白金粒子を、カーボンブラック：白金＝1：1の重量比で担持させて触媒粒子を調製した。次に、前記触媒粒子をイオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））溶液に、触媒粒子：バインダー溶液＝1：1の重量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製した。

【0046】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子とを4：6の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層を形成し、該カーボンペーパーと下地層とからなる拡散層5、6を形成した。尚、拡散層5は固体高分子電解質膜2の外周縁の内周側に納まる大きさとし、拡散層6は固体高分子電解質膜2と同一の大きさとした。

【0047】

次に、拡散層5の下地層上に全面に亘って、スクリーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が 0.5 mg/cm^2 となるように塗布し、 60°C で10分間加熱した後、減圧下に 120°C で15分間加熱して、乾燥させることにより触媒層3を形成した。

【0048】

次に、拡散層6の触媒層4の外周側となる部分の全周に亘って、スクリーン印刷により前記接着剤を塗布し、接着性支持層9を形成した。次に、拡散層6に形成された接着性支持層9の内周側に、スクリーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が 0.5 mg/cm^2 となるように塗布し、 60°C で10分間加熱した後、減圧下に 120°C で15分間加熱して、乾燥させることにより触媒層4を形成した。触媒層4は、触媒層3の外周縁の内周側に納まる大きさとした。

【0049】

次に、固体高分子電解質膜2を触媒層3、4で挟持し、 150°C 、 2.5 MPa

aで15分間のホットプレスを行うことにより一体化し、図1示の膜-電極構造体1aを製造した。

【0050】

次に、接着性支持層9の接着強度と、接着性支持層9の端縁部近傍における固体高分子電解質膜2の応力集中との試験に用いるために、図3に示す膜-電極構造体11を製造した。膜-電極構造体11は、次の点を除いて、膜-電極構造体1と全く同一の構成を備えている。

- ①触媒層3, 4が同一の大きさを備え固体高分子電解質膜2を挟んで外周縁が一致するように積層されている点。
- ②拡散層5が触媒層3の外周縁から外方に延在されている点。
- ③固体高分子電解質膜2と拡散層6とが接着性支持層9の外周縁から外方に延在されている点。
- ④触媒層4と接着性支持層9との間に間隙10が設けられている点。

【0051】

次に、膜-電極構造体11を、23℃、相対湿度30%の環境下に100時間放置した後、拡散層5のカーボンペーパーのみを剥離し、図2の断面方向に沿って、1cm幅の短冊状に裁断して試験片を作成した。

【0052】

次に、前記試験片の接着性支持層9の外周縁から外方に延在された固体高分子電解質膜2と拡散層6との端部を把持し、互いに離反する方向に1mm/秒の速度で引張り、接着性支持層9が剥離しつつあるときの荷重を剥離強度として測定した。測定は、試験片5個について行い、その平均値を求めて初期強度とした。結果を表1に示す。

【0053】

次に、燃料電池運転中の高温、高湿環境を想定して、前記試験片をポリテトラフルオロエチレン製のパンチングシートで挟み、面圧490kPaの荷重を付与して、95℃の水に5時間浸漬し、100℃で5時間乾燥する操作を1サイクルとして繰り返す処理を行った。前記処理を10サイクル、50サイクル、100サイクル、200サイクルの各サイクル行った後に、前記初期強度と同一にして

各サイクル後の剥離強度を求めた。結果を表1に示す。

【0054】

また、前記処理を10サイクル、50サイクル、100サイクル、200サイクルの各サイクル行った後に、固体高分子電解質膜2の間隙8に面する部分と、接着性支持層9の外周縁の近傍の部分とのクラックの有無を光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡により調べ、各サイクル後の応力集中の指標とした。応力集中は、前記部分のクラックが多いほど、大である。結果を表2に示す。

【0055】

【実施例2】

本実施例では、ヒュームドシリカの配合量を20部とした以外は、実施例1と全く同一にして接着剤を調製した。前記接着剤について、実施例1と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、150%であった。

【0056】

次に、実施例1で用いた接着剤に代えて前記接着剤を用いた以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜-電極構造体1aと、図3に示す膜-電極構造体11とを製造し、実施例1と全く同一にして固体高分子電解質膜2の応力集中を調べた。結果を表2に示す。

【0057】

【実施例3】

本実施例では、まず、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン(粘度1.0 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量1.0重量%)100部、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルハイドロジェンシロキシ(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン(粘度0.01 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量0.5重量%)3.5部、フェロセン0.01部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス(1, 3-ジビニル-1, 1-3-テトラメチルジシロキサン)白金触媒のキシレン溶液(8.3×10^{-5} モル/ μ l)を、白金が分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサンに対して重量比で5 ppmとなるように添加して、接

着剤を調製した。前記接着剤について、実施例 1 と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、250%であった。

【0058】

次に、実施例 1 で用いた接着剤に代えて前記接着剤を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と、図 3 に示す膜－電極構造体 1 1 とを製造し、実施例 1 と全く同一にして接着性支持層 9 の剥離強度を求めた。結果を表 1 に示す。

【0059】

また、実施例 1 と全く同一にして固体高分子電解質膜 2 の応力集中を調べた。結果を表 2 に示す。

【0060】

【比較例 1】

本比較例では、式 (1) で示されるポリマーに代えて、分子内にフッ素原子を含まないイソブチレン樹脂（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：エピオン）を用いた以外は実施例 1 と全く同一にして接着剤を調製した。

【0061】

次に、実施例 1 で用いた接着剤に代えて前記接着剤を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と、図 3 に示す膜－電極構造体 1 1 とを製造し、実施例 1 と全く同一にして接着性支持層 9 の剥離強度を求めた。結果を表 1 に示す。

【0062】

【比較例 2】

本比較例では、実施例 1 で用いた接着剤に代えて、分子内にフッ素原子を含まないシリコン系接着剤（株式会社スリーボンド製、商品名：1209）を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と、図 3 に示す膜－電極構造体 1 1 とを製造し、実施例 1 と全く同一にして接着性支持層 9 の剥離強度を求めた。結果を表 1 に示す。

【0063】

【比較例 3】

本比較例では、実施例 1 で用いた接着剤に代えて、分子内にフッ素原子を含まないシリコン系接着剤（株式会社スリーボンド製、商品名：1211）を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と、図 3 に示す膜－電極構造体 1 1 とを製造し、実施例 1 と全く同一にして接着性支持層 9 の剥離強度を求めた。結果を表 1 に示す。

【0064】

【比較例 4】

本比較例では、ヒュームドシリカの配合量を 30 部とした以外は、実施例 1 と全く同一にして接着剤を調製した。前記接着剤について、実施例 1 と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、120%であった。

【0065】

次に、実施例 1 で用いた接着剤に代えて前記接着剤を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と、図 3 に示す膜－電極構造体 1 1 とを製造し、実施例 1 と全く同一にして固体高分子電解質膜 2 の応力集中を調べた。結果を表 2 に示す。

【0066】

【比較例 5】

本比較例では、ヒュームドシリカの配合量を 40 部とした以外は、実施例 1 と全く同一にして接着剤を調製した。前記接着剤について、実施例 1 と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、90%であった。

【0067】

次に、実施例 1 で用いた接着剤に代えて前記接着剤を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と、図 3 に示す膜－電極構造体 1 1 とを製造し、実施例 1 と全く同一にして固体高分子電解質膜 2 の応力集中を調べた。結果を表 2 に示す。

【0068】

【表 1】

接着性支持層 9 の剥離強度 (g f / c m)

	実施例 1	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
初期強度	1 5 8	1 2 2	5 2	3 1	8 4
1 0 サイクル後	1 4 1	1 0 1	剥離	剥離	4 0
5 0 サイクル後	1 3 1	9 0	剥離	剥離	剥離
1 0 0 サイクル後	1 1 7	8 3	剥離	剥離	剥離
2 0 0 サイクル後	9 8	7 5	剥離	剥離	剥離

【0069】

【表 2】

接着性支持層 9 の硬化後の引張破断伸びと

固体高分子電解質膜 2 のクラックの有無

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 4	比較例 5
引張破断伸び (%)	2 1 0	1 5 0	2 5 0	1 2 0	9 0
1 0 サイクル後	○	○	○	○	○
5 0 サイクル後	○	○	○	○	×
1 0 0 サイクル後	○	○	○	×	×
2 0 0 サイクル後	○	○	○	×	×

○…クラックなし

×…クラックあり

【0070】

表 1 から、分子内にフッ素分子を含む接着剤からなる接着性支持層 9（実施例 1，3）は、燃料電池運転中の高温、高湿環境を想定した処理を 200 サイクル繰り返した後も剥離強度が高く良好な接着強度を得ることができていることが明らかである。これに対し、分子内にフッ素分子を含まない接着剤からなる接着性支持層 9（比較例 1～3）は、初期剥離強度が低く、前記処理により容易に剥離し、十分な接着強度を得ることができないことが明らかである。

【0071】

また、表 2 から、硬化後の引張破断伸びが 150% 以上である接着剤からなる接着性支持層 9 を使用した場合（実施例 1～3）には、燃料電池運転中の高温、高湿環境を想定した処理を 200 サイクル繰り返した後でも、固体高分子電解質膜 2 にクラックが認められず、応力集中が緩和されていることが明らかである。これに対し、硬化後の引張破断伸びが 150% 未満である接着剤からなる接着性支持層 9 を使用した場合（比較例 4, 5）には、前記処理により容易に固体高分子電解質膜 2 にクラックが生じ、応力集中を緩和できないことが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の膜－電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

【図 2】

本発明の膜－電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図。

【図 3】

接着性支持層の接着強度と該接着性支持層の端縁部近傍における応力集中との試験に用いる膜－電極構造体の構成を示す説明的断面図。

【図 4】

従来の膜－電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

【図 5】

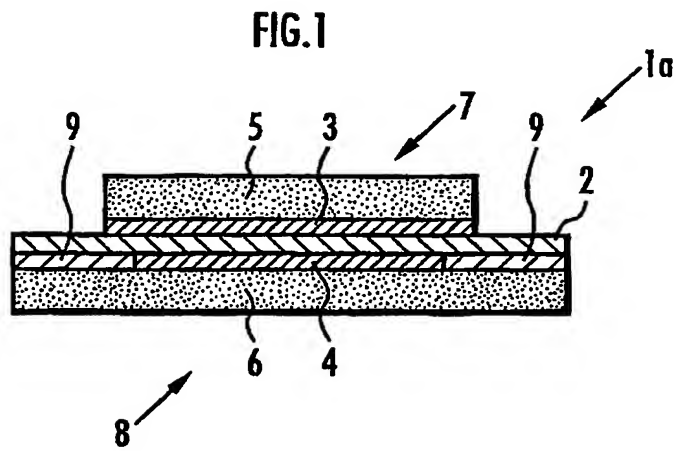
従来の膜－電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図。

【符号の説明】

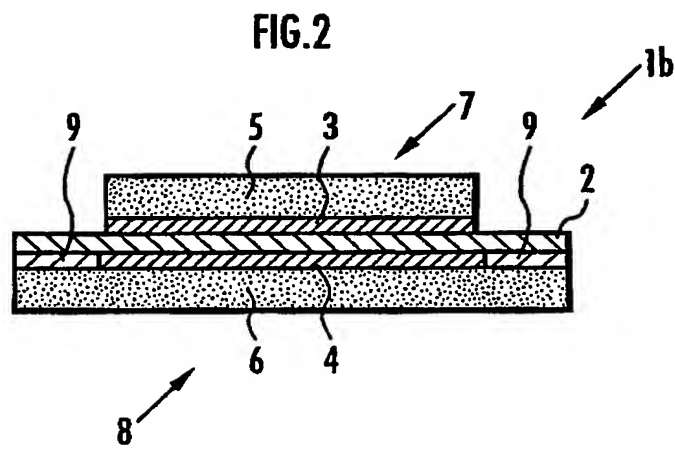
1 a, 1 b…膜－電極構造体、 2…固体高分子電解質膜、 3, 4…触媒層、 5, 6…拡散層、 7…接着性支持層。

【書類名】 図面

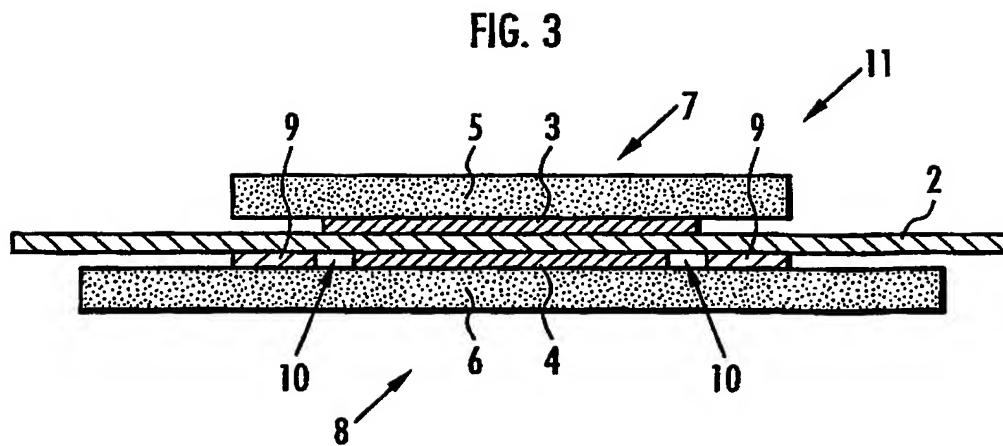
【図 1】



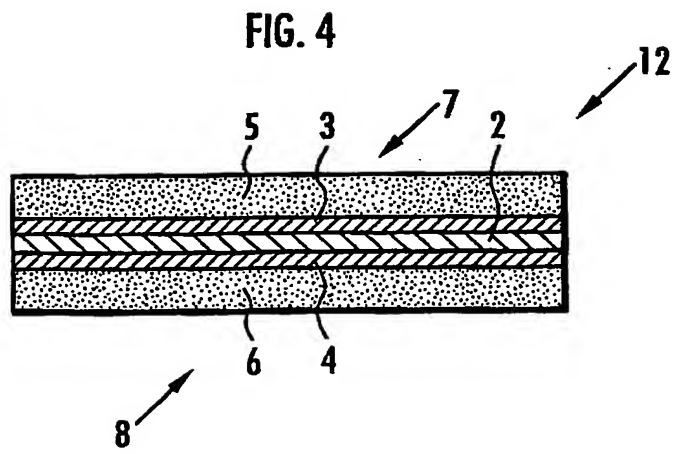
【図 2】



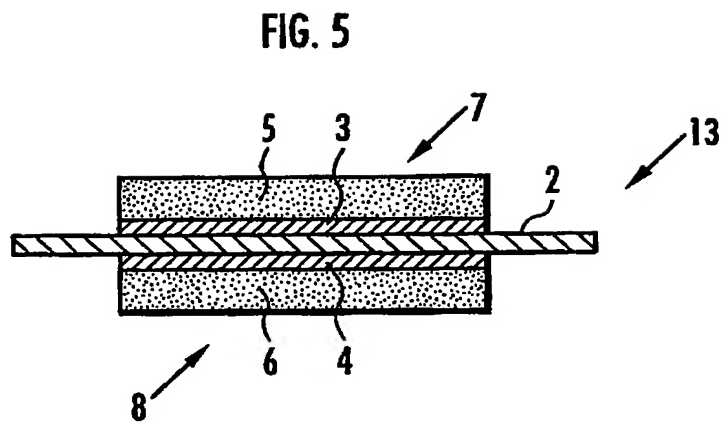
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 燃料電池運転中の高温、高湿環境下でも固体高分子電解質膜から剥離しない接着性支持層を備える膜－電極構造体を提供する。

【解決手段】 1 対の電極の触媒層 3, 4 により挟持された固体高分子電解質膜 2 を備え、触媒層 3, 4 は固体高分子電解質膜 2 の内周側に位置し、固体高分子電解質膜 2 の少なくとも一方の面が、触媒層 4 と、触媒層 4 の外周側に全周に亘って設けられた接着性支持層 9 とにより被覆されている。接着性支持層 9 は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなる。前記接着剤は、硬化後に 150% 以上の引張破断伸びを備える。前記接着剤は、ポリシロキサン化合物と、少なくとも 2 個のアルケニル基を備える分子とを含む。前記電極は、触媒層 3, 4 を被覆する拡散層 5, 6 を備え、拡散層 6 は触媒層 4 と接着性支持層 9 とを被覆する。一方の触媒層 3, 4 は、固体高分子電解質膜 2 を挟んで、他方の触媒層 4, 3 の内周側に位置している。

【選択図】 図 1

特願 2002-313740

出願人履歴情報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏名

本田技研工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.